






PROCEDURE FOR TREATING CELLULOSE DERIVATIVE FIBRES**Publication number:** DD211586**Publication date:** 1984-07-18**Inventor:** TURUNEN OLLI (FI); HUTTUNEN JOUKO (FI); EKMAN KURT (FI); EKLUND VIDAR (FI); MANDELL LEO (FI)**Applicant:** NESTE OY (FI)**Classification:**

- international: *D06M11/00; C08B16/00; D01F2/00; D01F11/02; D04H1/42; D06M11/38; D06M13/325; D06M13/332; D06M13/463; D06M23/00; D06M101/00; D06M101/02; D06M101/06; D06M101/08; C08B16/00; D01F2/00; D01F11/00; D04H1/42; D06M11/00; D06M13/00; D06M23/00; (IPC1-7): D01F11/02*

- european: C08B16/00; D01F2/00; D01F11/02; D06M11/38; D06M13/325

Application number: DD19830249191 19830325**Priority number(s):** FI19820001106 19820330**Also published as:**

 WO8303433 (A1)
 EP0103618 (A1)
 US4583984 (A1)
 SU1612998 (A3)
 EP0103618 (A0)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DD211586

Abstract of corresponding document: **WO8303433**

The present invention concerns improving the properties of cellulose carbamate fibres. The wet strength properties in particular can be improved by treating the fibres with alkalis or organic bases, aiming to reduce the number of carbamate groups. The procedure may also be applied in the manufacturing of regenerated cellulose fibres.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(8)

102004 007 678 9-26

Corresponds to US 4,583,984

WO 83/03433

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 586

Int.Cl.³

3(51) D 01 F 11/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP D 01 F/ 2491 918
(31) 821106

(22) 25.03.83
(32) 30.03.82

(44) 18.07.84
(33) FI

(71) siehe (73)
(72) TURUNEN, OLLI,MAG.-PHIL.;HUTTUNEN, JOUKO,MAG.-PHIL.;EKMAN, KURT,DR.-PHIL.;
EKLUND, VIDAR,DIPL.-ING.;FI;
MANDELL, LEO;FI;
(73) NESTE OY; ESPOO, FI

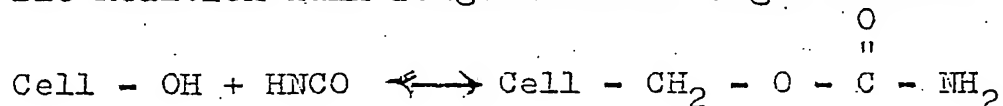
(54) VERFAHREN ZUM REGULIEREN DER NASSEIGENSCHAFTEN VON ZELLULOSEDERIVATFASERN

(57) Die Erfindung betrifft das Verbessern der Eigenschaften von Zellulosecarbamatfasern. Man kann insbesondere die Naßfestigkeitseigenschaften verbessern durch Behandeln der Fasern mit Alkali oder mit einer organischen Base zum Vermindern der Carbamatgruppen. Das Verfahren läßt sich auch zur Herstellung regenerierter Zellulosefasern anwenden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In den finnischen Patentanmeldungen Nr. 793 226 und 810 226 ist ein Verfahren zur Herstellung eines alkalilöslichen Zellulosederivats aus Zellulose und Urea bei erhöhter Temperatur angegeben. Das Verfahren gründet sich darauf, daß Urea beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder darüber hinaus zu Isocyan-säure und Ammoniak zu zerfallen beginnt. Isocyansäure ist an sich keine sonderlich stabile Verbindung und neigt vielmehr zur Trimerisation zu Isocyanursäure. Weiterhin neigt die Iso-cyansäure auch zum Reagieren mit Urea, wobei Biuret entsteht. cyansäure reagiert auch mit Zellulose, ein alkalilösliches Zellulosederivat bildend, das als Zellulosecarbammat bezeichnet wird. Die Reaktion kann folgendermaßen angeschrieben werden:



Die entstehende Zelluloseverbindung, oder das Zellulosecarbamat, kann nach erfolgtem Waschen getrocknet und sogar lange Zeit hindurch gelagert oder auch z. B. zur Faserzubereitung in

249191 8

- 2 -

einer wäßrigen Alkalilösung aufgelöst werden. Aus der Lösung kann man Zellulosecarbamatfasern oder -folien durch Spinnen bzw. Extrudieren in gleicher Weise wie im Viskose-Herstellungsverfahren herstellen. Die Haltbarkeit des Zellulosecarbamats und seine Transportierbarkeit in trockenem Zustand zeitigen einen großen Vorteil im Vergleich mit dem Zelluloseexanthat im Viskoseverfahren, das man nicht einmal in Lösungsform lagern oder transportieren kann.

Wenn beispielsweise zum Textilgebrauch geeignete fortlaufende, aus Zellulosecarbamat hergestellte Fasern oder Fäden gewünscht werden, löst man Carbatat zuerst in Alkali auf, beispielsweise in einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxyd. Aus dieser Lösung kann man dann Fasern oder Folien ausfällen, z. B. in gleicher Weise wie man bei der Herstellung von Viskose Zellulose aus einer NaOH-Lösung von Zelluloseexanthat regeneriert. Man wird dabei Zellulosecarbamatlösung durch Düsen in ein saures Fällbad spinnen, das die Ausfällung des Zellulosecarbamats bewirkt. Man kann die Fällung auch in niedrigere Alkohole wie z. B., Methanol, Äthanol oder Butanol oder in heiße wasserhaltige Salzlösungen ausführen.

Auf die Eigenschaften der ausgefällten Fasern wirkt wesentlich der Stickstoffgehalt, d. h. die Zahl der Carbatatgruppen in der Zellulosekette ein. Man hat gefunden, daß die Carbatatgruppen die Empfindlichkeit der Fasern dem Wasser gegenüber erhöhen und zugleich die Naßeigenschaften der Fasern verschlechtern. In bestimmten Fällen bringt dies sogar Nutzen, in anderen Fällen aber Nachteil, indem man z. B. im Textilgebrauch zumeist eine gute Naßfestigkeit erwartet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, mittels dessen man die Eigenschaften der Zellulosecarbamat-

249191 8 - 2a -

Fasern, insbesondere die Naßeigenschaften, in gewünschter Weise regulieren kann, so daß man zu jedem einzelnen Zweck geeignete Fasern erhält.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Carbamatgruppen bis zu einem gewünschten Grad zu entfernen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Regeln der Eigenschaften von Zellulosecarbamatfasern ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit Alkali oder mit einer organischen Base behandelt werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Alkalibehandlung kann man die Carbamatgruppen des Zellulosecarbamats zum gewünschten Grad entfernen. So vermehrt sich beispielsweise die Naßfestigkeit der Fasern wesentlich, während wiederum die Naßdehnung herabgeht. Will man beispielsweise zu Non-woven-Zwecken Fasern mit gutem Wasseraufsaugvermögen und guter Quellbarkeit erzeugen, dann kann man die erfindungsgemäße Alkalibehandlung in gelinderer Fassung vornehmen.

Es ist möglich, die Alkalibehandlung der Zellulosecarbamatfasern so weit zu führen, daß nahezu vollkommenes Entweichen der Carbamatgruppen aus den Fasern stattfindet. Man hat dann eine Faser erhalten, deren Löslichkeit in Alkali auf die gleiche Höhe herabgegangen ist wie diejenige der im Viskoseverfahren gewonnenen regenerierten Zellulosefasern, d. h. unter 10 %. Es handelt sich im Grunde um regenerierte Zellulosefasern, die in anderer Weise als die regenerierte Zellulosefaser des Viskoseverfahrens hergestellt ist. Somit ist ein Gegenstand der Erfindung ein neuer Prozeß zum Herstellen von regenerierten Zellulosefasern, und zwar umfaßt das Verfahren die Behandlung der Zellulosecarbamatfasern mit Alkali oder mit

249191 8

- 3 -

einer organischen Base zum wesentlichen Entfernen der Carbamatgruppen aus den Fasern. Im weiteren Sinne aufgefaßt bringt man mit Hilfe der Erfindung einen neuen Prozeß zur Herstellung von regenerierten Zellulosefasern zustande, der durch folgende Phasen gekennzeichnet ist: Auflösen von Zellulosecarbamat in Alkali, Spinnen oder Fällen der Carbamatlösung zu Zellulosecarbamatfasern oder -Fäden sowie Umwandeln der Zellulosecarbamatfasern oder -Fäden in Zellulose durch Behandeln der Fasern mit Alkali oder organischer Base. In den verschiedenen Phasen des Verfahrens kann man beliebige Verfahren oder Vorrichtungen verwenden, die zur Verwirklichung der angeführten Verfahrensphasen führen, und als Beispiele können die in den FI-PS 61 033 und 62 318 sowie in den finnischen Patentanmeldungen Nr. 814 208 und 814 209 angegebenen Verfahren erwähnt werden.

Man kann zum Regulieren der Eigenschaften der Zellulosecarbamatfasern gemäß der Erfindung jedes beliebige Alkali bzw. jede beliebige organische Base verwenden. Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd sind passende Alkalis, und unter den organischen Basen können als Beispiele Tetramethylammoniumhydroxyd und Äthylendiamin genannt werden. Die erforderliche Alkali- bzw. Basenmenge ist vom jeweils verwendeten Alkali abhängig. Wenn Natriumhydroxyd verwendet wird, ist die Konzentration der Alkalilösung vorzugsweise unter 2 %, da höhere NaOH-Mengen ungünstig auf die Eigenschaften der Faser einwirken können. Die passende NaOH-Menge liegt im Bereich 0,1 - 2 %. Kaliumhydroxyd wirkt nicht gleich effektiv wie Natriumhydroxyd, und die passende Menge bei dessen Verwendung liegt im Bereich 0,1 - 4 %. Organische Basen sind nicht gleich effektiv wie die vorgenannten, und daher kann der für dieselben passende Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 10 % variieren.

Behandlungsdauer und -Temperatur hängen weitgehend davon ab,

249191 8

- 4 -

einen wie großen Teil der Carbamatgruppen man entfernen will. Man kann beispielsweise eine bei Zimmertemperatur stattfindende Behandlung einsetzen, obwohl hierbei die erforderlichen Behandlungszeiten recht lang ausfallen können. Durch Erhöhen der Temperatur lassen sich die Behandlungszeiten kürzen, ja sogar bis hinab auf einige Minuten. Die in der Praxis geeignete Temperatur ist zumeist von Zimmertemperatur bis 100 °C, aber man kann auch höhere Temperaturen verwenden, falls eine druckfeste Behandlungsapparatur zur Verfügung steht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird näher in den nachstehenden Ausführungsbeispielen beschrieben. Die in den Beispielen angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf Gewichtsprocente. Die in den Beispielen mitgeteilten Naßfestigkeiten der Einzelfasern wurden nach Verfahren bestimmt, die aus der Schrift "BISFA (International Bureau for the Standardization of Man-Made Fibers), Internationally agreed method for testing regenerated cellulose and acetate staple fibers, 1970 Edition" hervorgehen. Die Fasern waren bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert.

Beispiel 1

Zellulosecarbamatfasern wurden in folgender Weise hergestellt. Gebleichte Fichtensulphitzellulose (400 g), deren DP-Wert mit Hilfe von γ -Strahlung auf die Höhe von 390 gebracht worden war, wurde bei -40 °C mit 3,3 l flüssigem Ammoniak getränkt, in dem 400 g Urea gelöst waren. Die Zellulose wurde in dieser Lösung unterhalb des Siedepunktes des Ammoniaks 6 Stunden lang gehalten, wonach sie auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Nach Abdunsten des Ammoniaks wurde die Urea-Zellulose in einen Vakuumofen in 135 °C für 3 Stunden gebracht. Ein Luftstrom,

249191 8

- 5 -

mittels Wasserstrahlgebläses erzeugt, ging die ganze Zeit durch den Ofen.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Methanol gewaschen, ferner dreimal mit Wasser und noch einmal mit Methanol. Das lufttrockene Produkt hatte DP 340 und einen Stickstoffgehalt von 1,7 %. Es wurde eine Lösung bereitet durch Auflösen des derart hergestellten Zellulosecarbamats in 10%iger NaOH-Lösung, die auch ZnO zum Verbessern der Löslichkeit enthielt. Der Carbamatgehalt der Lösung betrug 5,5 % und die Kugelviskosität 50 Sekunden. Die Verstopfungszahl der Lösung wurde mittels des Verfahrens bestimmt, das im Artikel "H. Sihtola, Paperi ja Puu 44 (1962), S. 295-300" angegeben ist. Für die Lösung wurde die Verstopfungszahl 495 gefunden. Die Lösung wurde in Schwefelsäurelösung durch eine Düse mit 100 Löchern mit 0,09 mm Durchmesser hineingepreßt. Die Ausfälllösung enthielt 10 % Schwefelsäure, 7 % Aluminiumsulphat und 20 % Natriumsulphat.

In Verbindung mit der Fällung wurden die Fasern zwecks Verbesserung der Festigkeitseigenschaften um 0 - 80 % gereckt. Nach erfolgtem Waschen und Trocknen wurden Zellulosecarbamatfasern A bis G erhalten, die in den weiteren Beispielen verwendet wurden. Tabelle I gibt die Herstellungsverhältnisse der Fasern wieder.

TABELLE I

Faser	Auflösung		Fällung
	NaOH (%)	ZnO (%)	Dehnung (%)
A	10	1,0	0
B	10	1,0	50
C	10	1,0	75
D	10	1,0	80
E	10	1,5	0
F	10	1,5	50
G	10	1,5	75

249191 8

- 6 -

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 hergestellte Fasern wurden mit NaOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen behandelt. Die Naßeigenschaften der Fasern wurden vor und nach der Alkalibehandlung bestimmt. Die Alkalilöslichkeit der Fasern wurde unter Verwendung des Standardverfahrens SCAN - C2:61 und einer 5,5%igen NaOH-Lösung stimmt.

In der beistehenden Tabelle II sind die Eigenschaften der Faser vor und nach der NaOH-Behandlung wiedergegeben. Man ersieht aus der Tabelle, daß die Alkalibehandlung der Zellulosecarbamatfasern die Naßfestigkeitseigenschaften der Fasern verbessert, insofern sich die Alkalikonzentration auf mäßiger Höhe hält. Wenn die Alkalikonzentration auf 2 % ansteigt, verschlechtern sich die Festigkeitseigenschaften der Fasern. Mit Ausföhrung der Alkalibehandlung bei erhöhter Temperatur erreicht man bessere Festigkeitseigenschaften mit erheblich kürzeren Behandlungszeiten. Auch das Recken der Fasern in der Spinnphase bewirkt eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 2 wurden NaOH-Behandlungen von Zellulosecarbamatfasern mit Anwendung erhöhter Temperaturen ausgeföhrte. In Tabelle III sind die Eigenschaften der Fasern vor und nach der Alkalibehandlung wiedergegeben. Man ersieht aus der Tabelle, daß man mit Anwendung einer Temperatur von 100 °C zu sogar sehr kurze Behandlungszeiten gelangt.

Beispiel 4

Wie in Beispiel 2 wurden Alkalibehandlungen von Zellulosecarbamatfasern ausgeföhrte. Als Alkali wurde Kaliumhydroxyd verwendet. In Tabelle IV sind die Eigenschaften der Fasern vor und nach der Alkalibehandlung wiedergegeben.

Man ersieht aus den Ergebnissen, daß Kaliumhydroxyd nicht ganz so wirksam wie Natriumhydroxyd ist. Man kann in der Behandlung höhere Alkalikonzentrationen als im Falle von NaOH benutzen.

Beispiel 5

Wie in Beispiel 2 wurden Alkalibehandlungen von Zellulosecarbamatfasern ausgeführt. Als Alkali wurde Tetramethylammoniumhydroxyd verwendet. In Tabelle V sind die Eigenschaften der Fasern vor und nach der Alkalibehandlung wiedergegeben.

Beispiel 6

Wie in Beispiel 1 hergestellte Fasern wurden mit NaOH so behandelt, daß ein wesentlicher Teil der Carbamatgruppen entfernt wurde und die Alkalilöslichkeit der Fasern auf das Niveau der mittels des Viskoseprozesses erhältlichen regenerierten Fasern herabgesenkt wurde. In Tabelle V sind die Eigenschaften der Fasern vor der Alkalibehandlung sowie die Eigenschaften der regenerierten Fasern nach der Alkalibehandlung wiedergegeben.

249191 8 - ⁸~~13~~ -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Regulieren der Naßeigenschaften von Zellulosecarbamatfasern, gekennzeichnet dadurch, daß die Fasern mit Alkali oder mit einer organischen Base behandelt werden.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Zellulosecarbamatfasern mit einer wäßrigen Lösung von NaOH oder KOH behandelt werden.
3. Verfahren gemäß Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Fasern mit einer 0,1 bis 2%igen NaOH- oder KOH-Lösung behandelt werden.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Carbamatfasern mit 0,1 bis 10%igem Tetramethylammoniumhydroxyd oder Äthylendiamin behandelt werden.
5. Verfahren gemäß irgendeinem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung bei erhöhter Temperatur ausgeführt wird.
6. Verfahren zum Herstellen von regenerierten Zellulosefasern, gekennzeichnet dadurch, daß Zellulosecarbamatfasern mit Alkali oder mit einer organischen Base zum im wesentlichen gänzlichen Entfernen der Carbamatgruppen behandelt werden.
7. Verfahren zum Herstellen von regenerierten Zellulosefasern, gekennzeichnet dadurch, daß das Verfahren die folgenden Phasen umfaßt:
 - (a) Auflösen von Zellulosecarbamat unter alkalischen Bedingungen,

249191 8 - ⁹14 -

- (b) Spinnen oder Ausfällen der Zellulosecarbamatlösung zu Zellulosecarbamatfasern oder -fäden und
- (c) Behandlung der Zellulosecarbamatfasern oder -Fäden mit Alkali oder einer organischen Base zum Entfernen der Carbamatgruppen und zum Erhalt von regenerierten Zellulosefasern oder -Fäden.

Hierzu 5 Seiten Tabellen

TABELLE 11

FASEREIGENSCHAFTEN NACH DER
ALKALIBEHANDLUNG

ALKALIBEHANDLUNG

FASEREIGENSCHAFTEN VOR DER
ALKALIBEHANDLUNG

Faser	Alkali- lösl. %		Stickst.- gehalt %		Nass- festlgk. cN/dtex		Dehnung nass %		Modul nass cN/dtex		Alkali- konz. %		Tempe- ratur °C		Zeit h		Alkali- lösl. %		Stickst.- gehalt %		Nass- festlgk. cN/dtex		Dehnung nass %		Modul nass cN/dtex	
A	86,3		1,1		0,8		53		3		0,5		23		70		75,0		0,3		0,8		17		8	
C	86,9		"		0,9		10		13		0,5		"		"		52,9		0,3		1,4		10		14	
"	"		"		"		"		"		2,0		"		"		6,7		0,2		0,9		9		9	
D	86,8		1,0		1,1		15		14		0,25		40		5		77,1		0,8		1,3		13		14	
"	"		"		"		"		"		0,50		"		"		62,3		0,5		1,2		10		15	
"	"		"		"		"		"		0,75		"		"		44,8		0,5		1,4		11		16	

TABELLE III

FASEREIGENSCHAFTEN VOR DER
ALKALIBEHANDLUNGFASEREIGENSCHAFTEN NACH DER
ALKALIBEHANDLUNG

Faser	Alkali- lösl.		Stickst.- gehalt		Nass- festlgk.		Dehnung nass		Alkali- konz.		Tempe- ratur		Zeit		Alkali- lösl.		Stickst.- gehalt		Nass- festlgk.		Dehnung nass		Modul	
	%	%	%	%	cN/dtex	cN/dtex	%	%	%	%	°C	h	h	h	%	%	%	%	cN/dtex	cN/dtex	%	%	cN/dtex	cN/dtex
E	88,0	1,1			0,7		73		0,5		60		24		21,2		0,2		0,8		43		3	
F	"	"			0,9		30		"		"		"		18,7		"		1,2		13		12	
G	"	"			1,0		18		"		"		"		17,0		0,3		1,5		10		16	
D	86,8	1,0			1,1		15		"		100		0,05		39,1		0,4		1,5		12		15	
"	"	"			"		"		"		"		0,2		8,5		0,1		1,5		9		19	

TABELLE IV

FASEREIGENSCHAFTEN VOR DER
ALKALI-BEHANDLUNG

ALKALI-BEHANDLUNG

FASEREIGENSCHAFTEN NACH DER
ALKALI-BEHANDLUNG

Faser	Alkali-lösl.		Stickst.-gehalt		Nass- festigk. cN/dtex	Dehnung nass %	Modul nass cN/dtex	Tempe- ratur °C	Zeit. h	Alkali-lösl. %	Stickst.-gehalt %	Nass- festigk. cN/dtex	Dehnung nass %	Modul nass cN/dtex
	g	%	g	%										
B	88,0	1,1	0,8	32	7	0,5	22	72	77,6	0,6	1,0	19	10	
"	"	"	"	"	"	1,0	"	"	59,5	0,5	1,0	18	9	
"	"	"	"	"	"	2,0	"	"	29,5	0,4	1,1	15	10	
F	"	"	0,9	30	"	0,5	100	0,2	38,5	0,3	1,1	12	11	
"	"	"	"	"	"	"	"	1,0	12,1	0,2	1,2	12	12	
"	"	"	"	"	"	2,0	"	0,2	22,0	0,3	1,1	12	11	
"	"	"	"	"	"	"	"	1,0	7,3	0,2	1,2	12	11	

TABELLE V

FASEREIGENSCHAFTEN VOR DER
ALKALIBEHANDLUNG

ALKALIBEHANDLUNG

FASEREIGENSCHAFTEN NACH DER
ALKALIBEHANDLUNG

Ser	Alkali- lösl. %	Stickst.- gehalt		Nass- festlgk. cN/dtex	Dehnung nass %	Modul nass cN/dtex	Alkali- konz. %	Tempe- ratur oC	Zeit h	Alkali- lösl.		Stickst.- gehalt %	Nass- festlgk.		Dehnung nass %	Modul nass cN/dtex
		%								%			cN/dtex	%		
F	88,0	1,1		0,9	30	7	0,5	22	72		88,0	0,6	1,0		21	6
"	"	"		"	"	"	1,0	"	"		74,6	0,5	1,0		18	7
"	"	"		"	"	"	2,0	"	"		67,0	0,3	1,0		18	7
"	"	"		"	"	"	0,5	100	0,2		50,0	0,3	1,0		18	9
"	"	"		"	"	"	2,0	"	0,5		16,8	0	1,2		13	11
"	"	"		"	"	"	"	"	1,0		-11,7	0,1	1,0		11	11

TABELLE VI

FASEREIGENSCHAFTEN VOR DER ALKALIBEHANDLUNG				ALKALIBEHANDLUNG				FASEREIGENSCHAFTEN NACH DER ALKALIBEHANDLUNG				
Alkali- lösl.	Stickst.- gehalt	Nass- festlgk.	Dehnung nass	Modul	Alkali- konz.	Tempe- ratur	Zeit	Alkali- lösl.	Stickst.- gehalt	Nass- festlgk.	Dehnung nass	Modul
z	z	cN/dtex	%	cN/dtex	%	°C	h	z	z	cN/dtex	%	cN/dtex
86,3	1,1	0,8	53	3	2,0	23	70	7,1	0,1	0,7	17	8
86,8	1,0	1,1	15	14	0,5	100	0,25	6,1	0	1,6	10	15
"	"	"	"	"	"	"	1,0	3,8	0	1,4	8	17